

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-320330

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

C08G 65/28  
C08F 8/00  
C08F210/02  
C08F216/06

(21)Application number : 04-134860

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1992

(72)Inventor : TANAKA HISAO  
HARA SUMIO

## (54) INTERNAL MOLD RELEASE AGENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an internal mold release agent for effectively preventing mold stain and reduction in releasability caused by adhesion of deteriorated substances and mixed materials to a blender and a mold, comprising a specific grafted material of an ethylene-vinyl alcohol copolymer.

CONSTITUTION: An internal mold release agent comprises a compound obtained by grafting 20-1,000 pts.wt., preferably 50-500 pts.wt. alkylene oxide (preferably ethylene oxide) onto 100 pts.wt. ethylene-vinyl alcohol copolymer. Generally the ethylene-vinyl alcohol copolymer is obtained by saponifying a copolymer of ethylene and a saturated carboxylic acid vinyl ester such as vinyl acetate or vinyl propionate. The internal mold release agent is preferably obtained by blending 100 pts.wt. grafted compound with  $\leq 250$  pts.wt. inorganic filler composed of amorphous silica or carbon black.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3094656

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320330

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 65/28	N Q P	9167-4 J		
C 0 8 F 8/00	M J D	7167-4 J		
210/02				
216/06				

審査請求 未請求 請求項の数5(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-134860

(22)出願日 平成4年(1992)5月27日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 田中 久雄

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 原 寿三男

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 内部離型剤

(57)【要約】

【目的】樹脂やゴムの混合、成形の工程において、それらの劣化物、各種配合剤等に起因する混合機械、成形機械や成形の型への付着物質が起こす型汚染、離型性の低下などを防止するための新規な内部離型剤を提供する。

【構成】エチレン-ビニルアルコール共重合体100重量部に対して、アルキレンオキサイドを20~1000重量部グラフトさせてなる化合物からなることを特徴とする内部離型剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンービニルアルコール共重合体100重量部に対して、アルキレンオキシドを20～1000重量部グラフトさせてなる化合物からなることを特徴とする内部離型剤。

【請求項2】エチレンービニルアルコール共重合体100重量部に対して、アルキレンオキシドを20～1000重量部グラフトさせてなる化合物100重量部に対して、無機フィラー250重量部以下含有する組成物からなることを特徴とする内部離型剤。

【請求項3】エチレンービニルアルコール共重合体が、エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステルとの共重合体の部分もしくは完全けん化物であって、エチレン含有量が80モル%以上、数平均分子量が5000以下の共重合体である請求項1または2記載の内部離型剤。

【請求項4】アルキレンオキシドが、エチレンオキシドである請求項1または2記載の内部離型剤。

【請求項5】無機フィラーが、非晶形シリカまたはカーボンブラックである請求項2記載の内部離型剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、樹脂やゴムの混合、成形の工程において、これらの劣化物、各種配合剤等に起因する混合機械、成形機械及び成形の型への付着物質が起こす型汚染、離型性の低下などを防止するための新規な内部離型剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】樹脂やゴムの成形加工工程においては、これらの劣化物、各種配合剤等に起因して、混合機械、成形機械あるいは金型などに異物が付着蓄積し、外観を損なったり、成形品の物性を低下させるという問題がよく知られている。

【0003】その付着防止策として、従来、機械や金型の表面処理、例えばクロムメッキまたはフッ素樹脂コーティング等が行われてきたが、効果の持続性や表面処理コスト等に問題があった。

【0004】また、別の方法としては、付着物質が蓄積した時点で研磨のような物理的清掃、またはアルカリ水あるいは界面活性剤などによる化学的清掃が行われてきた。なかでも特開平1-292044号公報、特開平2-175210号公報、特開平3-140214号公報などに記載のクリーニング用ゴムのように、汚れを吸着させる方法が一般的である。

【0005】しかし、これらの方法も連続操業を停止して清掃しなければならず、生産性が低下すること、型などを傷める等の問題を有していた。

【0006】さらに、別の方法としては、離型剤を用いる方法が知られている。例えば、シリコンやフッ素系化合物、油脂類等の外部離型剤をスプレー式に塗布する方法があるが、外部離型剤を用いる方法では、効果の持続

性が不充分であったり、離型剤が成形物表面に付着して次工程に支障をきたすという問題を有していた。

【0007】また、内部離型剤として離型性のよい物質、例えば無機粉末や高分子界面活性剤、高分子化合物などを練り込む方法が知られている（特公平3-48845号公報、特開平3-195767号公報）。しかしながら、これらの方法でも効果が不十分であったり、樹脂やゴムの物性を低下させるなどの問題を有していた。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】かかる事情に鑑み、本発明者らは樹脂やゴムの混合、成形の工程において、それらの劣化物、各種配合剤等に起因する混合機械、成形機械や成形の型への付着物質が起こす型汚染、離型性の低下などを防止するための新規な内部離型剤について鋭意検討した結果、特定のエチレンービニルアルコール共重合体グラフト物が内部離型剤として優れた効果を奏することを見出し、さらに種々の検討を加えて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体100重量部に対して、アルキレンオキシドを20～1000重量部グラフトさせてなる化合物からなることを特徴とする内部離型剤を提供するものである。また、本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体100重量部に対して、アルキレンオキシドを20～1000重量部グラフトさせてなる化合物100重量部に対して、無機フィラー250重量部以下含有する組成物からなることを特徴とする内部離型剤を提供するものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いるエチレンービニルアルコール共重合体は、ビニルアルコールモノマーが不安定な化合物であるため、エチレンと直接共重合することは少なく、一般的にはエチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等との共重合体を部分的に、または完全にけん化して得られる。

【0011】けん化反応は、公知の方法で行うことができ、例えば特開平2-51504号公報に記載されているように、アルカリ触媒の存在下でアルコールとともに加熱する方法が挙げられる。

【0012】本発明で用いるエチレンービニルアルコール共重合体は、エチレン含有量が80モル%以上、数平均分子量が5000以下の共重合体とその熔融粘度が小さいことから、アルキレンオキシドのグラフト反応を容易に行えるので好ましい。

【0013】本発明で用いるアルキレンオキシドは、特に制限はないが、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。中でもエチレンオキシドが好ましい。

【0014】アルキレンオキシドのグラフト量は、特に制限されるものではないが、例えばエチレンービニル

アルコール共重合体100重量部に対して、20~1000重量部、好ましくは50~500重量部である。

【0015】アルキレンオキシドのグラフト反応は、特に制限されるものではなく、例えば特開平3-227307号公報に記載されているように、加熱溶融したエチレン-ビニルアルコール共重合体に、必要によりアルカリ触媒を少量加えてアルキレンオキシドを導入することができる。

【0016】本発明は、エチレン-ビニルアルコール共重合体100重量部に対して、アルキレンオキシドを20~1000重量部グラフトさせてなる化合物が内部離型剤として優れていることを見出したが、この化合物に無機フィラーを特定量加えてなる組成物を樹脂やゴムに添加すると、さらに優れた内部離型剤としての効果を奏することを見出した。

【0017】本発明で用いる無機フィラーは、一般に樹脂やゴムに配合される無機物を総称するものであり、例えばカーボンブラック、ケイ酸とその塩、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、アルミナ、シリカ、タルク、クレイ等が挙げられる。これらの無機フィラーは、活性を変化させるための表面処理物であってもよく、また混合物でもよい。これらの無機フィラーの中でも、安全性と吸油量の大きさから非晶形シリカ及びカーボンブラックが好ましい。

【0018】無機フィラーを用いる本発明の内部離型剤は、エチレン-ビニルアルコール共重合体グラフト物100重量部に対して、無機フィラー250重量部以下含有する組成物からなるものであり、無機フィラーが250重量部より多くなると、本発明の効果が乏しくなる。

【0019】本発明の内部離型剤は、その形態として粉体状のものが好ましい。粉体化する方法としては特に制限はなく、低温下での粉碎や、高速ミキサータイプの混合機等を用いる方法が挙げられる。

【0020】本発明の内部離型剤は、樹脂やゴムに添加して用いることができるが、樹脂やゴムの種類に特に制限されるものではない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等に代表される熱可塑性樹脂や、ポリマーアロイ、プラスチック複合材料、あるいはエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム等のゴム類が挙げられる。また、樹脂やゴムに添加する本発明の内部離型剤の量は特に制限されるものではなく、樹脂等の種類により適宜決めればよい。

【0021】内部離型剤と、樹脂やゴムとの混合は特に制限されるものではなく、例えばドライブレンド、バンバリーミキサー、ロールスクリュウ型混練押出機等が挙げられる。

【0022】また、本発明の内部離型剤は、樹脂やゴムに一般的に添加される帯電防止剤、滑剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、蛍光剤、加工助剤、架橋剤、分散

剤、発泡剤、難燃剤、消泡剤、補強剤、顔料、加硫促進剤、加硫剤、無滴剤などと併用してもよい。

【0023】本発明の内部離型剤は、射出成形、プレス成形、ブロー成形などの成形装置や成形金型などの汚染防止、離型性の向上に利用できるが、本発明はこれらの装置、金型に限定されるものではない。

【0024】

【発明の効果】以上、詳述したとおり本発明の内部離型剤は、容易に成形装置や金型などの汚染を防止し、離型性にも優れ、しかも成形製品の光沢の低下を抑制することができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例、参考例及び比較参考例によって説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】実施例1

エチレン含有量31重量%、数平均分子量1900のエチレン-酢酸ビニル共重合体120kgを250klのメタノール中、65℃で水酸化カリウム1.0kgを触媒として2時間反応し、続いて反応液を150℃まで上昇させてメタノールを留去し、90%けん化率の反応物100kgを得た。続いて、けん化物100kgを180℃にして200kgのエチレンオキシドを2時間かけて導入し、300kgの化合物を得た(内部離型剤(A))。

【0027】実施例2

70℃に加熱溶融した、実施例1で得られた内部離型剤(A)12kgと非晶形シリカ(塩野義製薬製、カープレックス1120)8kgとを80リットルのヘンシェルミキサー(三池製作所製)に入れ、5分間高速攪拌して5メッシュ篩100%パスの微粉状組成物を得た(内部離型剤(B))。

参考例1及び比較参考例1

実施例2で得られた内部離型剤(B)の離型性等の効果を確認するために、表1のゴム配合組成物をバンバリーミキサー及び熱ロール混合によって調整し、未加硫生地を得た。

【0028】

【表1】

ゴム配合組成物	重量部
EPDM	120
カーボンブラック	70
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
加硫促進剤 (ソクシノールBZ)	2
加硫促進剤 (ソクシノールTT)	0.6
加硫促進剤 (ソクシノールTRA)	0.4
加硫促進剤 (ソクシノールM)	1
硫黄	1.2
内部離型剤 (B) (参考例1)	1
内部離型剤 (B) (比較参考例1)	0

【0029】前記未加硫生地を圧縮加硫装置によって180℃で5分間加熱圧縮した。この加硫操作は、連続80回の圧縮加硫成形を行って、金型の汚染状況を観察した。その結果、内部離型剤 (B) を添加しない比較参考例1では、加硫金型全面が白い付着物で汚染され、またゴム表面の光沢が著しく低下した。一方、内部離型剤

(B) を添加した参考例1では、付着物が金型中央部にわずかに残るだけであり、またゴム表面の光沢も良好であった。

#### 【0030】実施例3

実施例1で得られた内部離型剤 (A) 1.2kgと、カーボンブラック (東海電極製シートSO) 0.9kgを、3リットルのパンバリーミキサーで80℃で10分間混合して黒色微粉体の組成物を得た (内部離型剤 (C))。

#### 参考例2、3

実施例3で得られた内部離型剤 (C) または実施例1で得られた内部離型剤 (A) のそれぞれ3重量部を参考例1と同様のゴム組成物に配合し、参考例1と同様に連続成形を行って金型の汚染状況をそれぞれ観察した。その結果、内部離型剤 (C) を用いた参考例2では、参考例1と同様に汚染は極めて少なく、内部離型剤 (A) を用いた参考例3では、参考例2より少し汚染を示したが、比較参考例1の場合よりも明らかに汚染は少なかった。また、いずれもゴム表面の光沢は良好であった。